

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-30615

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④③ 公開 昭和62年(1987)2月9日

C 01 G 3/10
// C 25 B 1/00

7202-4G
8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

④ 発明の名称 硫酸銅の製造方法

②① 特 願 昭60-169583

②② 出 願 昭60(1985)7月31日

⑦② 発 明 者	竹 脇	正 広	新居浜市前田町11-38
⑦② 発 明 者	前 川	寛	新居浜市上泉町15-34
⑦② 発 明 者	杉 浦	卓	新居浜市王子町1-7
⑦① 出 願 人	住友金属鉱山株式会社		東京都港区新橋5丁目11番3号
⑦④ 代 理 人	弁理士 篠原 泰司		

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

硫酸銅の製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

電気銅を陽極とし、該陽極と陰極をそれぞれ隔膜袋内に収納し、pH 5～13、温度55～75℃、0.3～1.1モル/lの硫酸ナトリウム水溶液を電解液とし、陰極電流密度を150～300A/m²として電解を行い、次いで生成する酸化第二銅粉末を前記電解液から濾別して得、更に該酸化第二銅粉末を硫酸に溶解させ、その溶液を加熱濃縮および/または冷却し、生成する晶出物を該溶液から濾別して得ることを特徴とする硫酸銅の製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、高純度の硫酸銅を、電気銅を原料として製造する方法に関する。

(従来技術)

硫酸銅特に高純度の硫酸銅は、電子部品材料の

メッキ用などに使用されている。

従来、高純度の硫酸銅は、電気銅を硫酸中で電解的にあるいは加熱して溶解させて硫酸銅溶液を作り、この溶液を加熱濃縮および/または冷却し、生成する晶出物を該溶液から濾別して得る方法等によって工業的に製造されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらの方法によると、溶解した銅分を陰極に電着させないで極力溶液中に残留させ且つ電力の消費効率を大きくするように電解を行なうのが難しくてコスト高になったり、溶解加熱用の蒸気コストや溶解槽の設備コストが高くなったりするという問題があった。

本発明は、上記の問題点に鑑み、高純度の硫酸銅を安価に製造することのできる方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明による硫酸銅の製造方法は、電気銅を原料として、直接硫酸銅溶液を作るのではなく、電解法により一旦酸化第二銅粉末を得た後、この酸

化第二銅粉末を硫酸に溶解させて硫酸銅溶液を作り、この溶液を加熱濃縮および／または冷却し、濾別を行なうことにより、上記目的が達成され得ることを見出したものである。

まず、電気銅を原料として酸化第二銅粉末を得るには、既に本件出願人が特願昭59-45563号において提案した方法を採用する。この方法では、電気銅陽極が使用され、陰極には銅板、チタン板などを使用する。本発明の目的達成のためには、これらの陽極および陰極は隔膜袋中に収納されていることが必要である。陽極の隔膜袋は生成した酸化第二銅粉末の沈積物中に陽極から発生したスライムが混入したり、電解液中の懸濁物が陽極に付着するのを防止し、また陰極の隔膜袋は、陰極で発生する水素ガスが酸化第二銅粉末との接触により該粉末を還元して亜酸化銅、金属銅に変換させることを防止する。隔膜袋はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの繊維製であって、上記目的を達成するに十分な細かい織目を有するものである。この隔膜袋の使用によって電

解液中に形成される酸化第二銅の品位は著しく向上する。このような高純度酸化第二銅粉末の製造には、更に電解液の濃度、pH、温度および陰極電流密度が適切に選択される必要がある。電解液濃度は Na_2SO_4 として0.3～1.1モル/ℓの範囲である。0.3モル/ℓ未満では電解液の液抵抗が増大するため、電力損失が大となると共に液温を上昇させその維持が繁雑となる。濃度が1.1モル/ℓを超えると、電解液の粘度が増大して生成した酸化第二銅粉末の沈降が困難となり、電解液中の懸濁物濃度の増大は陰極で発生する水素ガスとの接触傾向を高めて還元不純物を、したがって回収生成物中の酸未溶解残渣分を増大させることになる。

電解液のpHは5～13が適当である。pH5未満では生成した酸化第二銅が溶解して Cu^{2+} イオンになり易く、またpH13をこえても溶解して CuO_2^{2-} イオンを形成する傾向がある。

電解液の温度は55℃～75℃の範囲である。電解液中で生成する $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の分解にはあ

る程度の高温が必要であるが、あまり高温とするのはエネルギー消費の増大、電解槽その他の電解設備の耐熱材料の必要性など不利はまぬがれない。75℃以下の温度で上記目的は充分達成できる。しかし、55℃未満では回収された粉末中に酸化第二銅以外の酸未溶解残渣分が2重量%以上含まれる傾向を示す。

更に、陰極電流密度は酸化第二銅粉末の生成速度に関係し、工業規模の実施では150A/m²以上とすることが必要である。しかし、300A/m²を超えると、陰極における水素ガス発生が多くなり、電解液中の懸濁物が還元され易くなる。

電解中、電解液は例えば、空気吹込みなどの手段で攪拌することが好ましく、上記本発明の電解条件下では懸濁物の水素還元は充分防止される。

このようにして、電解処理することによって電解液中に黒色の酸化第二銅粉末が懸濁して生成されてくる。該粉末は電解槽の底部に沈積されるが、電解液中にも懸濁しているので、電解液の濾別によって回収する。この懸濁物の電解液中の濃度は

濾液の循環使用によって、20g/ℓ以下に維持するのが好ましい。

次に、回収された酸化第二銅粉末は、必要により洗浄し、乾燥または未乾燥のまま硫酸に溶解させる。そして、該溶解から硫酸銅を晶出させるために該溶液を加熱濃縮および／または冷却を行なうが、これは通常の方法でよい。最後に、加熱濃縮および／または冷却により生成した晶出物を母液から濾別し乾燥することによって、高純度の硫酸銅が得られる。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

電解槽に、1050(縦)×1070(横)×15(厚)■の電気銅の陽極21枚およびそれらの間に1050(縦)×1070(横)×4(厚)■の銅板の陰極20枚を極間距離130■になるように装入し、陽極、陰極をそれぞれ並列に接続し、 Na_2SO_4 濃度90g/ℓ(0.63モル/ℓ)の電解液を用いて電解した。電解中、電

解液を空気攪拌しながら、その温度を65℃に、pHを10～12に維持するようにした(pH調整は固型水酸化ナトリウムの投入により行なう)。なお、通電電流は陰極電流密度267A/m²であり、陽極と陰極にそれぞれポリエステル布製のボックス(隔膜袋)を装着した。そして陰極には、陰極とボックスとが密着して発生するガスの上昇を阻害しないようにスパーサーとして、横方向に約100mm間隔で10～20mmφの塩化ビニール製のパイプを陰極の両面にまたがせて、その下端まで鉛直に垂下せしめた。72時間電解した結果、陽極電流効率は、85～90%であった。また、電解槽の底に沈積した懸濁物と電解液を濾過し、乾燥して得られた酸化第二銅粉末の分析と硫酸溶解性試験を行なった。酸化第二銅粉末の分析結果を下記の第1表に示す。

第1表

成分	Cu	Ni	Fe	Pb	Zn	Cl
重量%	75	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.005

した。

得られた硫酸銅結晶の分析結果を下記の第2表に示す。

第2表

成分	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ni	Fe	Pb	Zn	Cl	水不溶解分
重量%	>99.0	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0005	<0.01

得られた硫酸銅結晶は純度が99重量%以上という高純度のものではあった。

(発明の効果)

以上のように、本発明製造方法によれば、高純度の硫酸銅を安価に製造することができる。

硫酸溶解性試験は、5gのH₂SO₄を含む1ℓの水溶液に6gの酸化第二銅粉末を秤取、添加した後、この水溶液を40℃で1, 2, 3, 4及び5分間攪拌溶解させて、夫々の溶解率を検量するものであり、その結果、溶解率は、1, 2, 3, 4及び5分後において夫々69, 97, 99, 99, 99重量%以上であった。上記と同様の条件で市販の酸化第二銅粉末(試薬一級)の硫酸溶解性試験を行なった結果、溶解率は、1, 2, 5, 10, 20, 30, 40及び50分後において夫々12, 21, 36, 43, 55, 64, 68, 72重量%であった。

次に、上記で得た酸化第二銅粉末の2180kg(水分60重量%)に70重量%の希硫酸1000ℓを加え、その後、更に60℃の水5600ℓを添加した。溶液は、濾過して固形分を分離した後、水蒸気により90℃で2時間加熱濃縮した。得られた溶液を冷却して晶出物を生成させた。4時間で25℃まで冷却した。その後、生成した晶出物を母液から濾別して得、これを55℃で乾燥

代理人 篠原泰司



DERWENT-ACC-NO: 1987-076809

DERWENT-WEEK: 198711

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copper sulphate prodn. by
electrolysis using cathode,
sodium sulphate electrolyte,
copper anode and dissolving
cupric oxide in sulphuric acid
etc.

INVENTOR: MAEKAWA H; SUGIURA T ; TAKEWAKI M

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL MINING CO[SUMM]

PRIORITY-DATA: 1985JP-169583 (July 31, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 62030615 A	February 9, 1987	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 62030615A	N/A	1985JP- 169583	July 31, 1985

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C25B1/00 20060101
CIPS	C01G3/10 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62030615 A

BASIC-ABSTRACT:

Anode is electro copper. The anode and cathode are stored in each diaphragm bag. Electrolyte is sodium sulphate soln. at pH 5-13, temp. 55-75 deg. C, 0.3-1.1 mole/l, and cathode current density 150-300 A/m². Obtd. cupric oxide is filtrated from the electrolyte. The cupric oxide powder is dissolved in sulphuric acid. The soln. is heated and concentrated and/or cooled. Crystallised matter is filtrated from the soln.

Obtd. copper sulphate was 99 wt.% or more pure. The compsn. was CuSO₄.5 H₂O above 99.0 wt.%, Ni below 0.001 wt.%, Fe below 0.001 wt.%, Pb below 0.001 wt.%, Zn below 0.001 wt.%, Cl below 0.0005 wt.%, water insols. below 0.01 wt.%.

ADVANTAGE - Pure copper sulphate is produced cheaply.

TITLE-TERMS: COPPER SULPHATE PRODUCE
ELECTROLYTIC CATHODE SODIUM
ANODE DISSOLVE CUPRIC OXIDE
SULPHURIC ACID

ADDL-INDEXING-TERMS: CHLORINE NICKEL IRON LEAD
ZINC

DERWENT-CLASS: E32 J03

CPI-CODES: E35-A; J03-B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code A429 A940 C108
C316 C540 C730 C801 C802 C803
C804 C805 M411 M720 N120 N383
N513 Specific Compounds R01759
Registry Numbers 74

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 1549S ; 1714U ;
NUMBERS: 1744S ; 1759P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1987-032231